

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平8-29952

(24) (44) 公告日 平成8年(1996)3月27日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> 識別記号 F I  
 C03B 8/02  
 // B01D 69/02 9538-4D  
 B01J 35/10 301 H  
 C12N 11/00

請求項の数2 (全8頁)

(21) 出願番号 特願平1-245947  
 (22) 出願日 平成1年(1989)9月21日  
 (65) 公開番号 特開平3-8729  
 (43) 公開日 平成3年(1991)1月16日  
 (31) 優先権主張番号 特願昭63-245532  
 (32) 優先日 昭63(1988)9月28日  
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)  
 (31) 優先権主張番号 特願平1-56886  
 (32) 優先日 平1(1989)3月8日  
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 999999999  
 曾我 直弘  
 兵庫県神戸市灘区篠原本町4丁目3-23  
 (72) 発明者 中西 和樹  
 大阪府枚方市香里ヶ丘4丁目13番地の15  
 (74) 代理人 弁理士 安藤 順一

審査官 雨宮 弘治

(56) 参考文献 特開平1-138138 (J P, A)  
 特開平1-138135 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 多孔質ガラスの製造法

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属アルコキシド又はそのオリゴマーと有機高分子とを含む反応溶液を準備し、該溶液中で該金属アルコキシド又はそのオリゴマーを加水分解・重合してゲルを作成し、該ゲルを焼成して多孔質ガラスを製造する方法であって、該有機高分子は、該金属アルコキシド又はそのオリゴマーの溶液と相溶性を有し、該加水分解・重合の工程で、相分離を生じ、かつ実質的に沈殿を生じないものである多孔質ガラスの製造法。

【請求項2】 前記有機高分子は、ポリスチレンスルホン、酸ナトリウム、ポリアクリル酸、ポリアリルアミン、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキシド又はポリビニルピロリドンである請求項(1)記載の多孔質ガラスの製造法。

## 【発明の詳細な説明】

2

## 【産業上の利用分野】

本発明は触媒担体、酵素担体、分離膜素材のようにサブミクロンからミクロンオーダーの細孔が要求される広い範囲に利用することができる多孔質ガラスをゾルゲル法により製造する方法に関するものである。

## 【従来の技術】

従来の多孔質セラミックスのうちサブミクロン以下の極微細孔径を持つものは主としてホウケイ酸塩ガラスの熱処理による分相現象を利用して、からみ合い分相構造をとらせた後、片方の相を酸溶出させることにより作製されている。

これに対し、ミクロン以上の細孔径のものはセラミックス原料粉体を仮焼し熱分解させて粒子又は粒子間に開気孔を作った後、適切な条件で焼結して作られている。しかしながらこれらの方法ではサブミクロンから数拾ミ

クロンの範囲の揃った細孔径の多孔質セラミックスを製造することが困難である。更に、用途により要求される膜状、繊維状のものを作製しにくい欠点がある。このようなことから最近、バルグ状、膜状あるいは繊維状のいずれの形状のセラミックスも作製できる金属アルコキシドを原料としたゾル-ゲル法が多孔質セラミックスの作製にも適用されるようになった。

しかし、珪素アルコキシドをアルコール等の有機溶媒中で加水分解・重合して反応溶液系のゲル化を行なった後、生成した多孔質ゲルをその後焼成する上記の方法で

作製される多孔質ゲル体の細孔径は、数拾ナノメートル以下と極めて小さい。そこで細孔をミクロンオーダーとするため塩酸を多量に加えて加水分解させることも試みられているが、細孔径分布が広がる課題がある。

また、特開昭62-123032号公報にはシリコンエトキシドのゾル液にポリ酢酸ビニルエマルジョンを添加し混合してゲル化し焼成して多孔質ガラスを製造する方法が開示されている。しかしながら、かかる方法により製造された多孔質ガラスの細孔径分布は広がるという課題があった。

#### [発明が解決しようとする課題]

本発明は従来技術が有していた上記課題を解消し、細孔径がミクロンオーダーでありその細孔径分布が狭い多孔質セラミックの得られる製造法の提供を目的とする。

#### [課題を解決するための手段]

本発明は、金属アルコキシド又はそのオリゴマーと有機高分子とを含む反応溶液を準備し、該溶液中で該金属アルコキシド又はそのオリゴマーを加水分解・重合してゲルを作成し、該ゲルを焼成して多孔質ガラスを製造する方法であって、該有機高分子は、該金属アルコキシド又はそのオリゴマーの溶液と相溶性を有し、該加水分解・重合の工程で、相分離を生じ、かつ実質的に沈殿を生じないものである多孔質ガラスの製造法を提供するものである。

本発明は均一に溶解した有機高分子が金属アルコキシド又はそのオリゴマーの加水分解・重合の過程で相分離する現象を利用するものである。かかる有機高分子としては、金属アルコキシド又はそのオリゴマーの加水分解により生成する溶液に均一に溶解する相溶性を有し、該加水分解の過程で相分離を生じ、しかも沈殿を生じないものが使用される。

かかる特性を有する有機高分子としては適当な濃度の水溶液となし得る水溶性有機高分子であって、金属アルコキシド又はそのオリゴマーの加水分解により生成するアルコール含有液に均一に溶解するものであればよい。具体的には高分子金属塩であるポリスチレンスルホン酸のナトリウム塩、高分子酸であって解離してポリアニオンとなるポリアクリル酸等、高分子塩基であって水溶液中でポリカオチンを生ずるポリアリルアミン及びポ

リエチレンイミン等あるいは中性高分子であって主鎖にエーテル結合を持つポリエチレンオキシド等側鎖にγ-ラクタムを有するポリビニルピロリドン等が好適である。

金属アルコキシド又はそのオリゴマーとしてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等の炭素数の少ないものが好ましい。また、その金属としては、最終的に形成される酸化物の金属例えば、Si, Ti, Zr, Alが使用される。この金属としては1種又は2種以上であっても良い。一方、オリゴマーとしてはアルコールに均一に溶解分散できるものであればよく、具体的には10量体程度まで使用することができる。有機高分子は、金属アルコキシド又はそのオリゴマー1重量部に対し、0.03~0.40重量部の割合で混合することが好ましい。

有機高分子の量が上記範囲より多くなると、次の点で好ましくない。即ち、ゲル化時にSiO<sub>2</sub>ポリマー相が連続的な骨格を形成せず粒子状に析出する。一方、有機高分子の量が上記範囲より少なくなると、有機高分子相とシリカポリマー相が、からみあった状態でゲル加しないため、均一な細孔径の連続貫通孔を有した多孔体ができない。有機高分子と金属アルコキシド又はそのオリゴマーとの混合に当たっては特に限定されるものではないが、有機高分子を酸性水溶液に溶解し、この溶液と金属アルコキシド又はそのオリゴマーとを攪拌することにより達成される。酸性水溶液と金属アルコキシド又はそのオリゴマーとを混合した後、有機高分子を添加してもよく、金属アルコキシド又はそのオリゴマーが一部加水分解・重合した後、有機高分子を添加することもできる。この際使用される酸性水溶液としては、通常塩酸、硝酸等の鉱酸0.001規定以上のものが好ましい。なお、テトラメトキシシラン又はそのオリゴマーを使用する場合には酸を含有しない水溶液を使用して加水分解すると、強度の高い多孔質ガラスが得られることがある。加水分解に当たっては、かかる溶液を密閉容器に入れ、室温40~80℃で0.5~5時間保持することにより達成される。加水分解は当初透明な溶液が白濁して有機高分子との相分離を生じついにゲル化する過程を経る。この加水分解過程で有機高分子又はその重合体は分散状態にありそれらの沈殿は実質的に生じない。

かくしてゲル化したものは、40~80℃に数時間~数十時間程度放置して熟成した後、水により洗浄して有機高分子を除去し、800~1000℃程度で焼成して多孔質ガラスを得る。

本発明の目的物の細孔立体構造は、反応系の温度やpH値、有機高分子の分子量及び含有量、その他金属アルコキシド又はそのオリゴマーの反応性および共存する有機高分子の溶解度に影響を及ぼす各種条件によって変わる。従って、細孔立体構造の制御の手法を一律に述べることは困難であるが、前述した条件が同じであれば孔径等がほぼ同じの目的物を再現性よく提供できる。

中間物質として生成する多孔質ゲルは、そのままこれを利用することも考えられるが、水中で膨潤し、また機械的強度も小さいため、その利用は制限される。

上記の多孔質ゲルは、これを焼成すれば機械的強度の向上した $\text{SiO}_2$ 系多孔質セラミックスとなるが、有機高分子を除去することなく焼成すると、この有機高分子の種類によってはその分解に伴って生成する物質が $\text{SiO}_2$ のガラス化を妨げる等の問題を生ぜしめる。

中間物質として生成する多孔質ゲルからの有機高分子の除去は、乾燥前のゲルを水で洗浄することによってある程度なすことができるが、洗浄過程の後に更に有機高分子が分解あるいは燃焼する程度までゲルを十分長時間加熱してこれを完全に除去する方が有利である。

#### 〔実施例〕

以下本発明の実施例を説明する。

実施例1:有機高分子としてポリスチレンスルホン酸を用いる場合

#### 実施例 1 - 1

まず高分子金属塩であるポリスチレンスルホン酸ナトリウム（アルドリッチ製商品番号24305-1）を、1規定硝酸水溶液5.51gに溶解して、20重量%溶液とした。これにメタノール5mlを加え、均一溶液とした後テトラメトキシシラン5mlを約1分間かけて滴下し、加水分解反応を行なった。数分攪拌した後得られた透明溶液を密閉容器に移し、40℃の恒温槽中に保持したところ約20時間後に固化した。固化した試料を更に数日熟成させ、60℃で乾燥した後100℃/hの昇温速度で500℃まで加熱した。蒸留水でポリスチレンスルホン酸ナトリウムの分解生成物を洗浄し、最後に800℃で2時間熱処理した。得られた多孔質シリカガラス中には5 $\mu\text{m}$ 程度の揃った細孔がからみあい構造で存在した。なお、60℃で乾燥した試料の微細構造および細孔径は、熱処理を終えた多孔質シリカガラスのそれにほぼ一致していた。

#### 実施例 1 - 2

メタノール5mlを加えないこととした外は実施例1と同様にポリスチレンスルホン酸ナトリウムの硝酸水溶液中でテトラメトキシシランの加水分解を行なった。その後保持条件を密閉容器中25℃で10時間以内と変え、固化した試料を実施例1-1と同じ条件で熟成、乾燥、加熱、洗浄、熱処理することにより多孔質ガラスの細孔径を1 $\mu\text{m}$ 程度に制御できた。

#### 実施例 1 - 3

ポリスチレンスルホン酸ナトリウムを、1規定硝酸水溶液5.51gに溶解して、33重量%溶液とした。これにメタノール5mlを加えた後、テトラメトキシシラン5mlを約1分間かけて滴下し、加水分解反応を行なった。数分攪拌した後得られた透明溶液を密閉容器に移し、40℃の恒温槽中に保持したところ約20時間後に固化した。固化した試料を実施例1-1と同じ条件で熟成、乾燥、加熱、洗浄、熱処理することにより3 $\mu\text{m}$ 程度の球状粒子の凝

集構造からなる多孔質シリカガラスが得られた。

#### 実施例 1 - 4

ポリスチレンスルホン酸ナトリウムの分子量範囲の明確なもの（（株）東ソー製、PS1;分子量1万～3万）を、1規定硝酸水溶液5.51gに溶解して、24.1重量%とし、この溶液に攪拌下でテトラメトキシシラン5mlを滴下して加水分解反応を行なった。数分攪拌した後得られた透明溶液を密閉容器に移し、40℃の恒温槽中に保持したところ約2時間以内に固化した。固化した試料を乾燥に先立って1規定硝酸水溶液に浸漬し、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムを固化体から洗い出した。この後60℃で乾燥させた試料は、100 $\mu\text{m}$ 程度の細孔径の絡み合った構造からなる多孔質であった。この試料を100℃/hの昇温速度で更に900℃まで加熱することにより、ほぼ同様の構造を持った多孔質シリカガラスが得られた。

#### 実施例 1 - 5

ポリスチレンスルホン酸ナトリウムの分子量範囲の明確なもの（（株）東ソー製、PS1;分子量1万～3万）を、1規定硝酸水溶液5.51gに溶解して、25.0重量%とし、この溶液に攪拌下でテトラメトキシシラン5mlを滴下して加水分解反応を行なった。数分攪拌した後得られた透明溶液を密閉容器に移し、60℃の恒温槽中に保持したところ約1時間以内に固化した。固化した試料を乾燥に先立って1規定硝酸水溶液に浸漬し、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムを固化体から洗い出した。この後60℃で乾燥させた試料は、0.3 $\mu\text{m}$ 程度の細孔径の絡み合った構造からなる多孔質であった。また、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムの濃度を27.5重量%まで増加することにより、細孔径を約20 $\mu\text{m}$ まで連続的に制御することができた。乾燥した試料に所定の熱処理を行なうことにより、ほぼ同様の構造を持った多孔質シリカガラスが得られた。

#### 実施例 1 - 6

ポリスチレンスルホン酸ナトリウムの分子量範囲の明確なもの（（株）東ソー製、PS5;分子量5万～10万）を、1規定硝酸水溶液5.51gに溶解して、19.1重量%とし、この溶液に攪拌下でテトラメトキシシラン5mlを滴下して加水分解反応を行なった。数分攪拌した後得られた透明溶液を密閉容器に移し、40℃の恒温槽中に保持したところ約2時間以内に固化した。固化した試料を乾燥に先立って1規定硝酸水溶液に浸漬し、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムの分解生成物を固化体から洗い出した。この後60℃で乾燥させた試料は、50 $\mu\text{m}$ 程度の細孔径の絡み合った構造からなる多孔質であった。

また、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムの濃度を16.6重量%まで減少させることにより、細孔径の大きさを約0.3 $\mu\text{m}$ まで連続的に制御することができた。同様に、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムの添加量を固定して、1規定硝酸水溶液の量を6.17gまで増加することにより、細孔径を約0.1 $\mu\text{m}$ まで、連続的に制御するこ

とができた。乾燥した試料に所定の熱処理を行なうことにより、こぼ同様の構造を持った多孔質シリカガラスが得られた。

なお、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム1.20g、1規定硝酸水溶液5.51g、テトラメトキシシラン5mlよりなる溶液から作成した多孔質ガラスについて水銀圧入法により測定した細孔径の分布を第1図に●印で示す。

#### 実施例1-7

ポリスチレンスルホン酸ナトリウムの分子量範囲の明確なもの（（株）東ソー製、PS5；分子量5万～10万）を、1規定硝酸水溶液5.51gに溶解して、19.1重量%とし、この溶液に攪拌下でテトラメトキシシラン5mlを滴下して加水分解反応を行なった。数分攪拌した後得られた透明溶液を密閉容器に移し、60℃の恒温槽中に保持したところ約1時間以内に固化した。固化した試料を乾燥に先立って1規定硝酸水溶液に浸漬し、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムを固化体から洗い出した。この後60℃で乾燥させた試料は、0.5μm程度の細孔径の絡み合った構造からなる多孔質であった。また、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムの濃度を21.4重量%まで増加させることにより、細孔径を約20μmまで連続的に制御することができた。同様に、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムの添加量を固定して、1規定硝酸水溶液の量を5.07gまで減少することにより、細孔径を約20μmまで連続的に制御することができた。乾燥した試料に所定の熱処理を行なうことにより、ほぼ同様の構造を持った多孔質シリカガラスが得られた。

#### 実施例1-8

ポリスチレンスルホン酸ナトリウムの分子量範囲の明確なもの（（株）東ソー製、PS50；分子量40～60万）を、1規定硝酸水溶液5.51gに溶解して、14.0重量%とし、この溶液に攪拌下でテトラメトキシシラン5mlを滴下して加水分解反応を行なった。数分攪拌した後得られた透明溶液を密閉容器に移し、40℃の恒温槽中に保持したところ約2時間以内に固化した。固化した試料を乾燥に先立って1規定硝酸水溶液に浸漬し、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムを固化体から洗い出した。この後60℃で乾燥させた試料は、0.3μm程度の細孔径の絡み合った構造からなる多孔質であった。また、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムの濃度を13.2重量%とし、反応時にメタノール1mlを共存させると、細孔径の大きさは約0.5μmとなった。乾燥した試料に所定の熱処理を行なうことにより、ほぼ同様の構造を持った多孔質シリカガラスが得られた。

#### 実施例1-9

ポリスチレンスルホン酸ナトリウムの分子量範囲の明確なもの（（株）東ソー製、PS5；分子量5～10万）を、1規定硝酸水溶液9.36gに溶解して、11.4重量%とし、この溶液に攪拌下でテトラエトキシシラン7mlを滴下して加水分解反応を行なった。数分攪拌した後得られた透

明溶液を密閉容器に移し、60℃の恒温槽中に保持したところ約2時間以内に固化した。固化した試料を乾燥に先立って1規定硝酸水溶液に浸漬し、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムを固化体から洗い出した。この後60℃で乾燥させた試料は、2μm程度の細孔径の絡み合った構造からなる多孔質であった。また、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムの濃度を10.5重量%から11.8重量%まで変化させることにより、細孔径を約0.3μm～約15μmまで連続的に制御することができた。同様に、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムの添加量を固定して、1規定硝酸水溶液の量を9.64gから9.09gまで変化させることにより、細孔径を約0.5μmから約50μmまで連続的に制御することができた。更に反応温度を40℃から80℃まで変化させることにより、細孔径を1μm以下から数拾μmまで制御することができた。乾燥した試料に所定の熱処理を行なうことにより、ほぼ同様の構造を持った多孔質シリカガラスが得られた。

実施例2；有機高分子としてポリアクリル酸を用いる場合  
実施例2-1

まず高分子酸であるポリアクリル酸の25重量%水溶液（アルドリッチ製商品番号19205-8、分子量9万）を蒸留水で希釈して7.4%水溶液とし、これに濃硝酸を加えて1規定硝酸酸性とした。この溶液5.19gに攪拌下でテトラエトキシシラン7mlを加えて加水分解反応を行なった。数分後得られた透明溶液を密閉容器に移し、60℃の恒温槽中に保持したところ約2時間後に固化した。固化した試料を更に数時間熟成し、蒸留水とエタノールで回数洗浄した後、60℃で乾燥した。乾燥した試料には3μm程度の揃った細孔がからみあい構造で存在していた。なお、第2図に水銀圧入法で測定した細孔径分布を●印で示す。上記反応溶液にはエタノールを最大5mlまで添加して固化させると、得られる多孔質体の細孔径は小さくなり、最小0.5μm程度までこれを連続的に制御することができた。また、用いる1規定硝酸水溶液の量を最小3.3gから最大16.5gまで変化させて、生成する多孔質体の細孔径を最大約20μmから最小約0.5μmの範囲で制御することができた。更に、ポリアクリル酸の濃度や、反応温度を変化させても同様に細孔径を制御することができた。これらの乾燥した試料を100℃/hの昇温速度で900℃まで加熱して、この温度に2時間保持したところ、ほぼ同じ構造を持った多孔質シリカガラスが得られた。

#### 実施例2-2

まず高分子酸であるポリアクリル酸の25重量%水溶液（アルドリッチ製商品番号19205-8；分子量9万）を蒸留水で希釈して7.4%水溶液とした後、濃硝酸を加えて1規定硝酸酸性とした。ポリアクリル酸0.4gと1規定硝酸5.51gとからなるこの溶液に攪拌下でテトラメトキシシラン5mlを加えて加水分解反応を行なった。数分後得られた透明溶液を密閉容器に移し、60℃の恒温槽中に保

持したと約2時間後に固化した。固化した試料を更に数時間熟成し、蒸留水とエタノールで数回洗浄した後、60℃で乾燥した。乾燥した試料には300 $\mu$ m程度の骨格と骨格内に微小な細孔を含む絡み合い構造が存在していた。上記反応溶液にメタノールを最大5mlまで添加して固化させると、得られる多孔質体の細孔径は小さくなり、最小10 $\mu$ m程度までこれを連続的に制御することができた。また、メタノールを加えずに1規定硝酸水溶液の量を最大1lまで増加させると、細孔径を最小30 $\mu$ m程度まで連続的に制御することができた。これらの乾燥した試料に所定の熱処理を行なうことによればほぼ同じ構造を持った多孔質シリカガラスが得られた。

#### 実施例2-3

まず高分子酸であるポリアクリル酸（アルドリッチ製商品番号18128-5;分子量25万）を1規定硝酸水溶液5.5gに溶解して3.50重量%とした。この溶液に攪拌下でテトラエトキシシラン7mlを加えて加水分解反応を行なった。数分後得られた透明溶液を密閉容器に移し、80℃の恒温槽中に保持したところ約1時間後に固化した。固化した試料を更に数時間熟成し、蒸留水とエタノールで数回洗浄した後、60℃で乾燥した。乾燥した試料には30 $\mu$ m程度の骨格と、骨格内に微小な細孔を含む絡み合い構造が存在していた。上記反応溶液にはエタノールを最大5mlまで添加して固化させると、得られる多孔質体の細孔径は小さくなり、最小10 $\mu$ m程度までこれを連続的に制御することができた。また、エタノールを加えずに1規定硝酸水溶液の量を最大1lまで増加させると、細孔径を最小10 $\mu$ m程度まで連続的に制御することができた。更に、ポリアクリル酸の濃度や、反応温度を変化させても同様に細孔径を制御することができた。これらの乾燥した試料に所定の熱処理を行なうことによればほぼ同じ構造を持った多孔質シリカガラスが得られた。

#### 実施例2-4

まず高分子酸であるポリアクリル酸（アルドリッチ製商品番号18128-5;分子量25万）を蒸留水5.0gに溶解して7.4重量%とした。この溶液に加水分解触媒の酸を加えずに、攪拌下でテトラメトキシシラン5mlを加えて加水分解反応を行なった。数分後得られた透明溶液を密閉容器に移し、60℃の恒温槽中に保持したところ約1時間後に固化した。固化した試料を更に数時間熟成し、蒸留水とエタノールで数回洗浄した後、60℃で乾燥した。乾燥した試料には0.5 $\mu$ m程度の揃った細孔が絡み合い構造で存在していた。上記反応溶液にメタノールを最大2mlまで添加して固化させると、得られる多孔質体の細孔径は小さくなり、最小0.2 $\mu$ m程度までこれを連続的に制御することができた。また、メタノールを加えずに蒸留水の量を最小4.0gから最大6.0gまで変化させると、細孔径を最大5 $\mu$ mから最小0.1 $\mu$ m程度まで連続的に制御することができた。更に、ポリアクリル酸の濃度や、反応温度を変化させても同様に細孔径を制御することが

できた。これらの乾燥した試料に所定の熱処理を行なうことにより、ほぼ同じ構造を持った多孔質シリカガラスが得られた。

#### 実施例2-5

まず高分子酸であるポリアクリル酸（アルドリッチ製商品番号18128-5;分子量25万）を1規定硝酸5.51gに溶解して3.50重量%とした。この溶液にあらかじめ混合・溶解したテトラメトキシシラン5.15gおよびチタンテトラブトキシド（オルトチタン酸ブチル）0.515gを攪拌下で加えて、加水分解反応を行なった。数分後得られた透明溶液を密閉容器に移し、40℃の恒温槽中に保持したところ約1時間後に固化した。固化した試料を更に数時間熟成し、1規定硝酸とエタノールで数回洗浄した後、60℃で乾燥した。乾燥した試料には1 $\mu$ m程度の揃った細孔が絡み合い構造で存在していた。乾燥した試料をさらに100℃/hの昇温速度で加熱し、800℃で1時間保持したところ、ほぼ同じ構造を持ち、X線回折法によって微結晶析出の認められないシリカ-チタニア系多孔質ガラスが得られた。

実施例3;有機高分子としてポリエチレンオキシド（ポリエチレングリコール）を用いる場合

#### 実施例3-1

まず中性高分子であるポリエチレンオキシド（アルドリッチ製商品番号18198-6;分子量10万）を、1規定硝酸水溶液6.61gに溶解して13.1重量%とした。この溶液に攪拌下でテトラエトキシシラン7mlを加えて加水分解反応を行なった。数分後得られた透明溶液を密閉容器に移し、40℃の恒温槽中に保持したところ約8時間後に固化した。固化した試料を更に数時間熟成し、蒸留水とエタノールで数回洗浄した後、60℃で乾燥した。乾燥した試料には3 $\mu$ m程度の揃った細孔が絡み合い構造で存在していた。上記反応溶液のポリエチレングリコールの濃度を最小12.6重量%から14.3重量%まで変化させると、細孔径を最大6 $\mu$ mから最小0.5 $\mu$ m程度まで連続的に制御することができた。さらに1規定硝酸水溶液及びエタノールの濃度や反応温度を変化させても同様に細孔径を制御することができた。これらの乾燥した試料を100℃/hの昇温速度で900℃まで加熱して、この温度に2時間保持したところ、ほぼ同様の構造を持った多孔質シリカガラスが得られた。

#### 実施例3-2

まず中性高分子であるポリエチレンオキシド（アルドリッチ製商品番号18199-4;分子量20万）を、1規定硝酸水溶液6.61gに溶解して13.1重量%とした。この溶液に攪拌下でテトラエトキシシラン7mlを加えて加水分解反応を行なった。数分後得られた透明溶液を密閉容器に移し、40℃の恒温槽中に保持したところ約8時間後に固化した。固化した試料を更に数時間熟成し、蒸留水とエタノールで数回洗浄した後、60℃で乾燥した。乾燥した試料には1 $\mu$ m程度の揃った細孔が絡み合い構造で存在

していた。反応溶液中のポリエチレングリコール、1規定硝酸水溶液及びエタノールの濃度や反応温度を変化させることにより細孔径を制御することができた。これらの乾燥した試料に所定の熱処理を行なうことにより、ほぼ同様の構造を持った多孔質シリカガラスが得られた。

#### 実施例 3-3

まず中性高分子であるポリエチレングリコール（和光純薬工業（株）製商品番号16812221：分子量4万～6万）を、1規定硝酸水溶液6.61gに溶解して12.6重量%とした。この溶液に攪拌下でテトラエトキシシラン7mlを加えて加水分解反応を行なった。数分後得られた透明溶液を密閉容器に移し、40℃の恒温槽中に保持したところ約8時間後に固化した。固化した試料を更に数時間熟成し、蒸留水とエタノールで数回洗浄した後、60℃で乾燥した。乾燥した試料には2μm程度の揃った細孔が絡み合い構造で存在していた。反応溶液中のポリエチレングリコール、1規定硝酸水溶液及びエタノールの濃度や反応温度を変化させることにより細孔径を制御することができた。これらの乾燥した試料に所定の熱処理を行なうことにより、ほぼ同様の構造を持った多孔質シリカガラスが得られた。

#### 実施例 3-4

まず中性高分子であるポリエチレングリコール（林純薬工業（株）製：分子量2万）を、1規定硝酸水溶液6.61gに溶解して12.0重量%水溶液とした。この溶液に攪拌下でテトラエトキシシラン7mlを加えて加水分解反応を行なった。数分後得られた透明溶液を密閉容器に移し、40℃の恒温槽中に保持したところ約8時間後に固化した。固化した試料を更に拾数時間熟成し、蒸留水とエタノールで数回洗浄した後、60℃で乾燥した。乾燥した試料には1μm程度の揃った細孔が絡み合い構造で存在していた。反応溶液中のポリエチレングリコール、1規定硝酸水溶液及びエタノールの濃度や反応温度を変化させることにより細孔径を制御することができた。これらの乾燥した試料に所定の熱処理を行なうことにより、ほぼ同様の構造を持った多孔質シリカガラスが得られた。

#### 実施例 3-5

まず中性高分子であるポリエチレングリコール（林純薬工業（株）製：分子量6000）を、1規定硝酸水溶液6.16gに溶解して7.03重量%水溶液とした。この溶液に攪拌下でテトラエトキシシラン7mlを加えて加水分解反応を行なった。数分後得られた透明溶液を密閉容器に移し、40℃の恒温槽中に保持したところ約8時間後に固化した。固化した試料を更に拾数時間熟成し、蒸留水とエタノールで数回洗浄した後、60℃で乾燥した。乾燥した試料には1μm程度の揃った細孔が絡み合い構造で存在していた。反応溶液中のポリエチレングリコール、1規定硝酸水溶液及びエタノールの濃度や反応温度を変化させることにより細孔径を制御することができた。これらの乾燥した試料に所定の熱処理を行なうことにより、ほ

ぼ同様の構造を持った多孔質シリカガラスが得られた。実施例4；有機高分子としてポリビニルピロリドンを用いる場合

#### 実施例 4-1

まず中性高分子であるポリビニルピロリドン（アルドリッチ製商品番号85645-2：分子量1万）を、1規定硝酸水溶液5.51gに溶解して21.4重量%とした。この溶液に攪拌下でテトラメトキシシラン5mlを加えて加水分解反応を行なった。数分後得られた透明溶液を密閉容器に移し、60℃の恒温槽中に保持したところ約1時間後に固化した。固化した試料を更に拾数時間熟成し、蒸留水とエタノールで数回洗浄した後、60℃で乾燥した。乾燥した試料には3μm程度の揃った細孔が絡み合い構造で存在していた。反応溶液中の高分子の濃度や反応温度を変化させることによって、異なる細孔径を持つ多孔体が得られた。これらの乾燥した試料を100℃/hの昇温速度で900℃まで加熱してこの温度に2時間保持したところ、ほぼ同様の構造を持った多孔質シリカガラスが得られた。

#### 実施例 4-2

まず中性高分子であるポリビニルピロリドン（アルドリッチ製商品番号85656-8：分子量4万）を蒸留水5.0gに溶解して23.1重量%とした。この溶液に攪拌下でテトラメトキシシラン5mlを加えて加水分解反応を行なった。数分後得られた透明溶液を密閉容器に移し、60℃の恒温槽中に保持したところ約30分以内に固化した。固化した試料を更に数時間熟成し、蒸留水とエタノールで数回洗浄した後、60℃で乾燥した試料には0.3μm程度の揃った細孔が絡み合い構造で存在していた。なお、第3図水銀圧入法で測定した細孔径分布を示す。反応溶液中の高分子の濃度や反応温度を変化させることによって、異なる細孔径を持つ多孔体が得られた。これらの乾燥した試料に所定の熱処理を行なうことにより、ほぼ同様の構造を持った多孔質シリカガラスが得られた。

実施例5；有機高分子としてポリアリルアミンを用いる場合

#### 実施例 5-1

まず側鎖に第一アミンのみを有するポリアリルアミン（日東紡績製 PAA-HCL-L：分子量8000～11000）を、0.5規定硝酸水溶液に溶解して11.8重量%とした。この溶液10.51gに攪拌下でテトラメトキシシラン5mlを加えて、加水分解反応を行なった。数分後得られた透明溶液を密閉容易に移し、40℃の恒温槽中に保持したところ約2時間以内に固化した。固化した試料を更に数時間熟成し、蒸留水とエタノールで数回洗浄した後、60℃で乾燥した。乾燥した試料には3μm程度の揃った細孔が絡み合い構造で存在していた。反応溶液中の高分子の濃度や反応温度を変化させることによって、異なる細孔径を持つ多孔体が得られた。これらの乾燥した試料を100℃/hの昇温速度で900℃まで加熱してこの温度に2時間保持したところ、ほぼ同様の構造を持った多孔質シリカガラ



スが得られた。

#### 実施例5-2

まず側鎖に第一アミンのみを有するポリアリルアミンの塩酸塩（日東紡績製 PAA-HCL-H:分子量50000~65000）を、0.5規定硝酸水溶液に溶解して3.67重量%とした。この溶液10.51gに攪拌下でテトラメトキシシラン3mlを加えて、加水分解反応を行なった。数分後得られた透明溶液を密閉容器に移し、60℃の恒温槽中に保持したところ約1時間以内に固化した。固化した試料を更に数時間熟成し、蒸留水とエタノールで数回洗浄した後、60℃で乾燥した。乾燥した試料には0.5μm程度の揃った細孔が絡み合い構造で存在していた。反応溶液中の高分子の濃度や反応温度を変化させることによって、異なる細孔径を持つ多孔体が得られた。これらの乾燥した試料を所定の熱処理を行なうことにより、ほぼ同様の構造を持った多孔質シリカガラスが得られた。

実施例6:有機高分子としてポリエチレンイミンを用いる場合

#### 実施例6-1

まず主鎖に窒素原始を有するポリエチレンイミンの50重量%水溶液（アルドリッチ製商品番号18197-8）を20重量%に希釈し、この溶液6.25gに62重量%の濃硝酸2.54gと水1mlを加えて均一溶液とした。この溶液に攪拌下でテトラメトキシシラン5mlを加えて、加水分解反応を行なった。数分後得られた透明溶液を密閉容器に移し、60℃の高温槽中に保持したところ約2時間以内に固化した。固化した試料を更に数時間熟成し、蒸留水とエタノールで数回洗浄した後、60℃で乾燥した。乾燥した試料には0.1μm程度の揃った細孔が絡み合い構造で存在し

ていた。反応溶液中の高分子の濃度や反応温度を変化させることによって、異なる細孔径を持つ多孔体が得られた。これらの乾燥した試料を所定の熱処理を行なうことにより、ほぼ同様の構造を持った多孔質シリカガラスが得られた。

上述の実施例では、原料がテトラアルコキシシランであったため多孔質シリカガラスが得られたが、テトラアルコキシシランに少量の他の金属アルコキシドを添加した原料を用いれば同様にして各種のSiO<sub>2</sub>系多孔質セラミックスが得られる。また、昇温速度や最高加熱温度を多少変更しても同様な多孔質セラミックスが得られる。

#### 【比較例】

テトラエトキシシラン250mlに0.01規定の塩酸200mlを加え攪拌した。次いでこれに10~50重量%のポリ酢酸ビニルエマルジョンを加えて分散させた。次いでこれにアンモニアを添加し、pH値を~3.5~6.6に調整した後、密閉容器に入れ、20~30℃で放置しゲル化させた。次いでこれを焼成し多孔質ガラスを製造した。この多孔質ガラスについて細孔径を測定した結果を第1図に▽印でプロットした。同図から明らかなように、この細孔径は広い範囲に分布している。

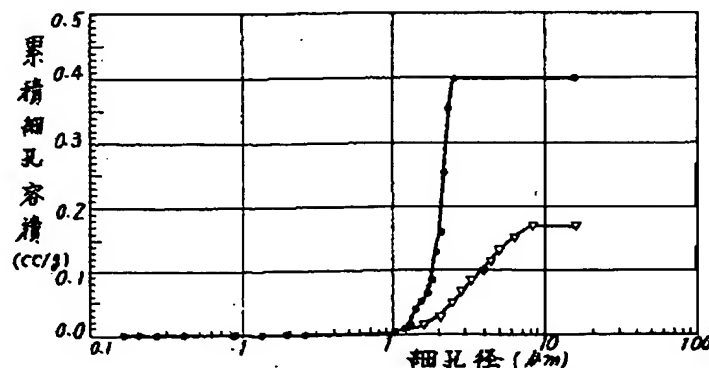
#### 【発明の効果】

本発明によれば、サブミクロンから数拾ミクロンの範囲の揃った細孔径を有する多孔質セラミックスを容易に提供できる。

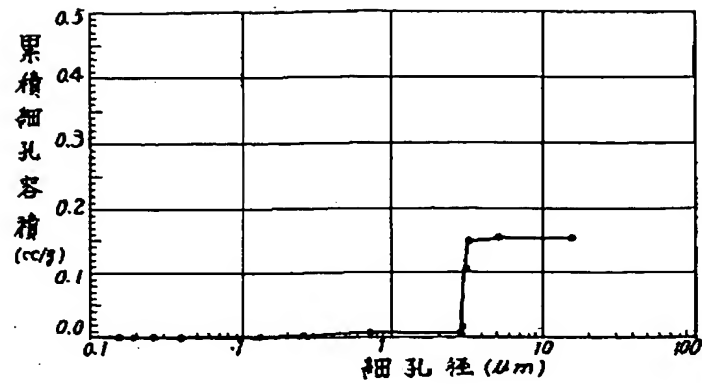
#### 【図面の簡単な説明】

第1図、第2図、第3図は、細孔径分布図を示す図である。

【第1図】



【第2図】



【第3図】

